

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

JP00/6750
EJU

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

ST/JP00/06750

29.09.00

19/4

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年10月12日

REC'D 17 NOV 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第290345号

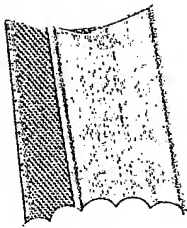
WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

東レ株式会社



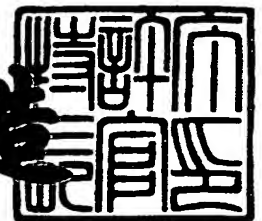
**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

C

2000年11月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3089988

【書類名】 特許願

【整理番号】 51A26400-A

【提出日】 平成11年10月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B32B 27/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区大津町 9 番地の 1 東レ株式会社名
古屋事業場内

【氏名】 松岡 英夫

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区大津町 9 番地の 1 東レ株式会社名
古屋事業場内

【氏名】 小林 和彦

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 平井 克彦

【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層構造体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 1 層がバリヤ層である積層構造体において、バリヤ層が、(a) ポリアミド樹脂 5～80 容量%及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 95～20 容量%からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる連続層と (a) ポリアミド樹脂からなる分散層とからなる相構造を形成することを特徴とする積層構造体。

【請求項 2】 (a) ポリアミド樹脂と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々 55～80 容量%および 45～20 容量%であることを特徴とする請求項 1 記載の積層構造体。

【請求項 3】 少なくとも 1 層がバリヤ層である積層構造体において、バリヤ層が、(a) ポリアミド樹脂 15～85 容量%及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 85～15 容量%からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる層も (a) ポリアミド樹脂からなる層もともに実質的な連続層である相構造を形成することを特徴とする積層構造体。

【請求項 4】 少なくとも 1 層がバリヤ層である積層構造体において、バリヤ層が、(a) ポリアミド樹脂 55～95 容量%及び (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂 45～5 容量%からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において (a) ポリアミド樹脂からなる連続層と (b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる帯状分散層とからなる構造を形成することを特徴とする積層構造体。

【請求項 5】 バリヤ層の片面側または両面側に積層された隣接層が、バリヤ層を構成する樹脂とは異なる熱可塑性樹脂からなることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の積層構造体。

【請求項 6】 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS 樹脂か

ら選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項5記載の積層構造体。

【請求項7】 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、高密度ポリエチレンであることを特徴とする請求項5記載の積層構造体。

【請求項8】 バリヤ層と隣接層との間に接着層が介在することを特徴とする請求項5記載の積層構造体。

【請求項9】 積層構造体が共押出成形法を用いて成形されたものであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の積層構造体。

【請求項10】 積層構造体が、共押出成形法を用いて成形された多層チューブまたは多層ブロー中空成形体であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の積層構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、成形加工性、ガスおよび燃料バリヤ性の優れた、積層構造体に関するものである。特に、ポリアミド樹脂とポリフェニレンスルフィド樹脂を特定の相構造を形成させることによって得られるバリヤ層があるので、オイル、ガソリンなどの薬液貯蔵および運搬用容器、配管類、食品用、医療用包装材や容器などへの適用に好適な積層構造体に関するものである。

【0002】

【従来技術】

自動車の燃料タンク、オイルタンクなどの容器においては軽量性、成形加工のし易さ、デザインの自由度、取扱いの容易さなどの点から金属容器からプラスチック容器への転換が活発に検討されている。このような容器の場合、安全性、保存安定性、更には環境汚染防止性を確保するために内容物の漏洩防止、外気の混入防止が重要である。ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製容器は最も一般的なプラスチック容器であるが、ガソリンや特定のオイルに対するバリヤ性が不十分であるために自動車の燃料タンク、オイルタンクとしてそのまま用いることは困難であり、通常はバリヤ性の高い樹脂からなるバリヤ層を積層させた積層構造体の形で使用される。

【0003】

このようなバリヤ層を形成する樹脂としてはポリアミド樹脂（たとえば特開昭58-220738号公報）を代表例として挙げることができる。しかし、最近では自動車燃料としてガソリンとアルコール類との混合物、いわゆるガスホールが用いられる機会も増加しており、このような場合、上記の従来技術で得られるプラスチック容器ではバリヤ性が不十分であり、更なるバリヤ性の向上技術が望まれている。

【0004】

一方、ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下PPS樹脂と略す）はガソリンや自動車オイルなどの薬液および水、炭酸ガスに対して極めて高いバリヤ性を示すことが知られており、これを用いたブロー成形中空容器や管状体なども提案されている（たとえば特開昭62-90216号公報、特開昭61-255832号公報、特開平3-32816号公報など）。しかし、PPS樹脂は他の樹脂との層間接着性が不十分のためポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系材料を始め他の樹脂材料との共押出やラミネート加工などが困難であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明はガスホールに対しても高いバリヤ性を持ち、優れたプラスチック容器とするために好適な積層構造体を提供すること、即ち、成形加工性、層間接着性、強靱性に優れ、製造安定性を向上できる積層構造体を提供することを主な目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

そこで本発明者らは上記の目的を達成すべく検討した結果、ポリアミド樹脂およびPPS樹脂からなる樹脂組成物からバリヤ層を形成する場合、その樹脂相分離構造において、PPS樹脂相がバリヤ層中で連続した相を形成することが特に有効であり、組み合わせて使用する隣接相の構造等をも特定化することがさらに有効であって、上記の要求特性を十分に満足する積層構造体とすることができるとの知見を見出して本発明に到達した。

【0007】

すなわち本発明は、

(1) 少なくとも1層がバリヤ層である積層構造体において、バリヤ層が、(a) ポリアミド樹脂5～80容量%及び(b) ポリフェニレンスルフィド樹脂95～20容量%からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において(b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる連続層と(a) ポリアミド樹脂からなる分散層とからなる相構造を形成することを特徴とする積層構造体。

(2) (a) ポリアミド樹脂と(b) ポリフェニレンスルフィド樹脂の混合比率が、各々55～80容量%および45～20容量%であることを特徴とする上記(1)項記載の積層構造体。

(3) 少なくとも1層がバリヤ層である積層構造体において、バリヤ層が、(a) ポリアミド樹脂15～85容量%及び(b) ポリフェニレンスルフィド樹脂85～15容量%からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において(b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる層も(a) ポリアミド樹脂からなる層もともに実質的な連続層である相構造を形成することを特徴とする積層構造体。

(4) 少なくとも1層がバリヤ層である積層構造体において、バリヤ層が、(a) ポリアミド樹脂55～95容量%及び(b) ポリフェニレンスルフィド樹脂45～5容量%からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において(a) ポリアミド樹脂からなる連続層と(b) ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる帯状分散層とからなる構造を形成することを特徴とする積層構造体。

【0008】

(5) バリヤ層の片面側または両面側に積層された隣接層が、バリヤ層を構成する樹脂とは異なる熱可塑性樹脂からなることを特徴とする上記(1)～(4)項のいずれか記載の積層構造体。

(6) 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂から選ばれ

る少なくとも1種であることを特徴とする上記(5)項記載の積層構造体。

(7) 隣接層を構成する熱可塑性樹脂が、高密度ポリエチレンであることを特徴とする上記(5)項記載の積層構造体。

(8) バリヤ層と隣接層との間に接着層が介在することを特徴とする上記(5)項記載の積層構造体。

(9) 積層構造体が共押出成形法を用いて成形されたものであることを特徴とする上記(1)～(8)項のいずれか記載の積層構造体。

(10) 積層構造体が、共押出成形法を用いて成形された多層チューブまたは多層ブロー中空成形体であることを特徴とする上記(1)～(8)項のいずれか記載の積層構造体。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0010】

本発明で用いられる(a)ポリアミド樹脂とは、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。その主要構成成分の代表例としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、ε-カプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ド

デカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるナイロンホモポリマーまたはコポリマーを各々単独または混合物の形で用いることができる。

【0011】

本発明において、とくに有用なポリアミド樹脂は、150℃以上の融点を有する耐熱性や強度に優れたポリアミド樹脂であり、具体的な例としてはポリカプロアミド（ナイロン6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン66）、ポリカプロアミド／ポリヘキサメチレンアジパミドコポリマー（ナイロン6／66）、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン46）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン610）、ポリヘキサメチレンドデカミド（ナイロン612）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリカプロアミドコポリマー（ナイロン6T／6）、ポリヘキサメチレンアジパミド／ポリヘキサメチレンテレフタルアミドコポリマー（ナイロン66／6T）、ポリヘキサメチレンアジパミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン66／6I）、ポリヘキサメチレンアジパミド／ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン66／6T／6I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリヘキサメチレンイソフタルアミドコポリマー（ナイロン6T／6I）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリドデカンアミドコポリマー（ナイロン6T／12）、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド／ポリ（2-メチルペンタメチレン）テレフタルアミドコポリマー（ナイロン6T／M5T）、ポリキシリレンアジパミド（ナイロンXD6）、ポリノナメチレンテレフタルアミド（ナイロン9T）およびこれらの混合物ないし共重合体などが挙げられる。

【0012】

とりわけ好ましいものとしては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン6／66コポリマー、ナイロン610、またナイロン6T／66コポリマー、ナイロン

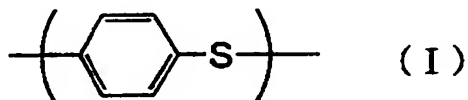
6 T / 6 I コポリマー、ナイロン 6 T / 6 コポリマーなどのヘキサメチレテレフタリド単位を有する共重合体を挙げることができ、更にこれらのポリアミド樹脂を成形性、耐熱性、バリヤ性などの必要特性に応じて混合物として用いることも実用上好適である。

これらポリアミド樹脂の重合度はとくに制限ないが、通常は 1 % の 9 8 % 濃硫酸溶液中、2 5 °C で測定した相対粘度が、2 . 0 ~ 7 . 0 の範囲のものが好ましく、特に 2 . 5 ~ 6 . 0 の範囲のものが好ましい。

【0 0 1 3】

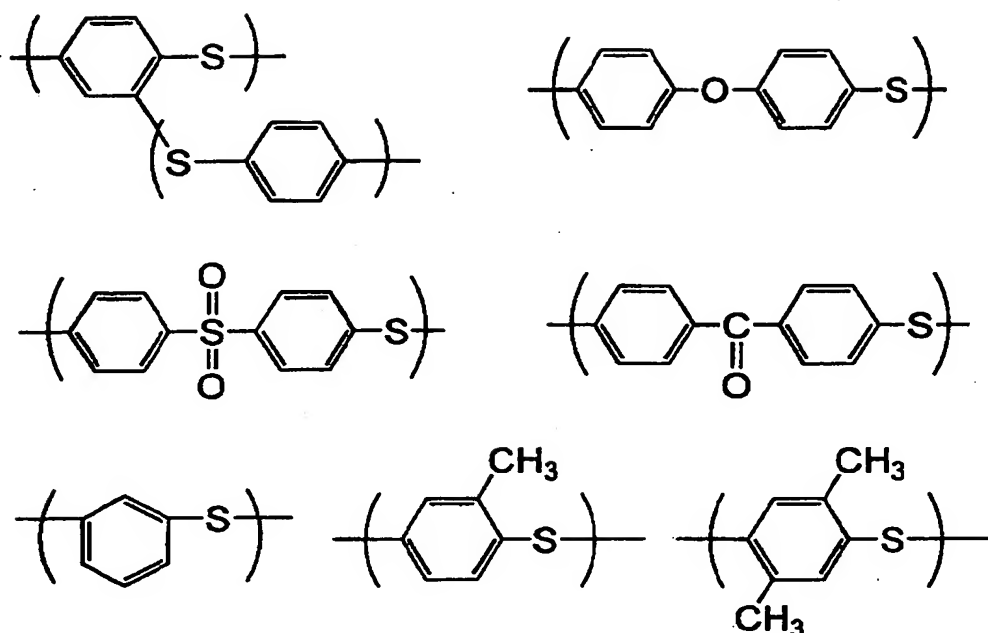
本発明で用いられる (b) P P S 樹脂は、下記構造式 (I) で示される繰り返し単位を有する重合体であり、

【化 1】



耐熱性の観点からは上記構造式で示される繰り返し単位を含む重合体を 7 0 モル % 以上含む重合体が、更には 9 0 モル % 以上含む重合体が好ましい。また P P S 樹脂はその繰り返し単位の 3 0 モル % 未満程度が、下記の構造を有する繰り返し単位等で構成されていてもよい。

【化 2】



【0014】

かかる構造を一部有する PPS 重合体は、融点が低くなるため、本発明の積層構造体においてバリヤ層以外に用いられる熱可塑性樹脂の融点が低い場合には成形性の点で有利となる。

本発明で用いられる PPS 樹脂の溶融粘度は、溶融混練が可能であれば特に制限はないが、通常 50～20000 poise (320℃、剪断速度 1000 sec⁻¹) のものが使用され、100～5000 poise の範囲がより好ましい。

【0015】

かかる PPS 樹脂は通常公知の方法即ち特公昭 45-3368 号公報に記載される比較的分子量の小さな重合体を得る方法或は特公昭 52-12240 号公報や特開昭 61-7332 号公報に記載される比較的分子量の大きな重合体を得る方法などによって製造できる。本発明において上記の様に得られた PPS 樹脂を空气中加熱による架橋／高分子量化、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下での熱処理、有機溶媒、熱水、酸水溶液などによる洗浄、酸無水物、アミン、イソシアネート、官能基含有ジスルフィド化合物などの官能基含有化合物によ

る活性化など種々の処理を施した上で使用することももちろん可能である。

【0016】

PPS樹脂の加熱による架橋／高分子量化する場合の具体的方法としては、空気、酸素などの酸化性ガス雰囲気下あるいは前記酸化性ガスと窒素、アルゴンなどの不活性ガスとの混合ガス雰囲気下で、加熱容器中で所定の温度において希望する溶融粘度が得られるまで加熱を行う方法が例示できる。加熱処理温度は通常、170～280℃が選択され、好ましくは200～270℃であり、時間は通常0.5～100時間が選択され、好ましくは2～50時間であるが、この両者をコントロールすることにより目標とする粘度レベルを得ることができる。加熱処理の装置は通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

【0017】

PPS樹脂を窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で熱処理する場合の具体的方法としては、窒素などの不活性ガス雰囲気下あるいは減圧下で、加熱処理温度150～280℃、好ましくは200～270℃、加熱時間は0.5～100時間、好ましくは2～50時間加熱処理する方法が例示できる。加熱処理の装置は、通常の熱風乾燥機でもまた回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置であってもよいが、効率よくしかもより均一に処理するためには回転式あるいは攪拌翼付の加熱装置を用いるのがより好ましい。

本発明で用いられるPPS樹脂は脱イオン処理を施されたPPS樹脂であることが好ましい。かかる脱イオン処理の具体的方法としては酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理および有機溶剤洗浄処理などが例示でき、これらの処理は2種以上の方法を組み合わせて用いても良い。

【0018】

PPS樹脂を有機溶媒で洗浄する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、洗浄に用いる有機溶媒としては、PPS樹脂を分解する作用などを有しないものであれば特に制限はないが、例えばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどの含窒素極性溶媒、ジメチル

スルホキシド、ジメチルスルホンなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2 塩化エチレン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などがあげられる。これらの有機溶媒のなかでN-メチルピロリドン、アセトン、ジメチルホルムアミド、クロロホルムなどの使用が好ましい。また、これらの有機溶媒は、1 種類または2 種類以上の混合で使用する。有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度については特に制限はなく、常温～300℃程度の任意の温度が選択できる。洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。また有機溶媒洗浄を施されたPPS樹脂は残留している有機溶媒を除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。

【0019】

PPS樹脂を熱水で処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち熱水洗浄によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPS樹脂を投入し、常圧で或いは圧力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPS樹脂と水との割合は、水の多いほうが好ましいが、通常、水1リットルに対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選択される。

【0020】

PPS樹脂を酸処理する場合の具体的方法としては以下の方法が例示できる。すなわち、酸または酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、

必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。用いられる酸はPPSを分解する作用を有しないものであれば特に制限はなく、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸などの脂肪族飽和モノカルボン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸などのハロ置換脂肪族飽和カルボン酸、アクリル酸、クロトン酸などの脂肪族不飽和モノカルボン酸、安息香酸、サリチル酸などの芳香族カルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸などのジカルボン酸、硫酸、リン酸、塩酸、炭酸、珪酸などの無機酸性化合物などがあげられる。中でも酢酸、塩酸がより好ましく用いられる。酸処理を施されたPPS樹脂は残留している酸または塩などを除去するため、水または温水で数回洗浄することが好ましい。また洗浄に用いる水は、酸処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を損なわない意味で蒸留水、脱イオン水であることが好ましい。

【0021】

本発明の積層構造体において、(a)成分のポリアミド樹脂と(b)成分のPPS樹脂の相溶性の向上を目的として従来公知の相溶化剤を配合することもできる。これら相溶化剤の具体的な例としては、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、水酸基、メルカプト基、ウレイド基の中から選ばれた少なくとも1種の官能基を有するアルコキシシランなどの有機シラン化合物、 α -オレフィンおよび α , β -不飽和酸のグリシジルエステルを主構成成分とするオレフィン系共重合体などのエポキシ基含有オレフィン系共重合体および酸無水物などが挙げられ、これらは2種以上同時に使用することもできる。

【0022】

本発明の積層構造体における(a)成分のポリアミド樹脂および(b)成分のPPS樹脂の配合割合は、PPS樹脂成分が連続相(マトリックス相)を形成し、ポリアミド樹脂成分が分散相を形成する相構造(例えば海島構造)とするためには、ポリアミド樹脂5~80容量%、PPS樹脂95~20容量%である。ここで例えばポリアミド樹脂55~80容量%、PPS樹脂45~20容量%の如く、PPS樹脂成分が少量成分であってもポリアミド樹脂/PPS樹脂の熔融粘度比を適切に制御することによってPPS樹脂が連続相をとる相構造のバリヤ層を形成することができる。この相構造のバリヤ層は、強靱性、層間接着性、バリ

ヤ性および経済性のバランスが優れたものであり特に好ましい。更にこの相分離構造を維持しつつその両成分配合比がポリアミド樹脂 60～75 容量%、PPS 樹脂 40～25 容量%であることが更に好ましい。(a) 成分のポリアミド樹脂が 80 容量%を越えると、本発明の積層構造体の特徴である PPS 樹脂成分が連続相を形成することが困難となり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、(a) 成分のポリアミド樹脂が 5 容量%未満になると積層構造体の層間接着性の低下を来すので好ましくない。

【0023】

また、PPS 樹脂成分とポリアミド樹脂成分が共に実質的な連続相（マトリックス相）を形成する相構造（例えば海海構造）をとるためには、ポリアミド樹脂 15～85 容量%、PPS 樹脂 85～15 容量%の組成範囲において、ポリアミド樹脂および PPS 樹脂の溶融粘度および相溶性を制御することが重要である。この相分離構造を具現化する上で、ポリアミド樹脂 30～70 容量%、PPS 樹脂 70～30 容量%の組成が好ましく、ポリアミド樹脂 35～65 容量%、PPS 樹脂 65～30 容量%が更に好ましい。(a) 成分のポリアミド樹脂が 85 容量%を越えると、PPS 樹脂成分が実質的な連続相を形成することが困難となり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、(a) 成分のポリアミド樹脂が 15 容量%未満となるとポリアミド樹脂成分が実質的な連続相を形成することが困難となる。

【0024】

次に、ポリアミド樹脂成分が連続相（マトリックス相）を形成し、PPS 樹脂成分が帯状分散相（ラミナー構造）を形成するためには、ポリアミド樹脂 55～95 容量%、PPS 樹脂 45～5 容量%であり、好ましくはポリアミド樹脂 60～90 容量%、PPS 樹脂 40～10 容量%、更に好ましくはポリアミド樹脂 65～85 容量%、PPS 樹脂 35～15 容量%である。(a) 成分のポリアミド樹脂が 95 容量%を越えると、PPS 樹脂成分の帯状分散相を十分な長さ、量とすることが困難となるのでバリエーションの向上効果が低くなり、本発明の目的を達成することが出来ない。また、(a) 成分のポリアミド樹脂が 55 容量%未満になると PPS 樹脂成分が帯状の分散相を形成することが困難となる。

【 0 0 2 5 】

本発明の積層構造体において、バリヤ層の片面側または両面側に積層される隣接層（ロ）は、バリヤ層を構成する樹脂とは異なる熱可塑性樹脂で構成されることが好ましい。その熱可塑性樹脂は特に限定されず、積層構造体の使用目的に応じて適宜選択することができるが、その具体例としては、飽和ポリエステル樹脂、ポリスルホン樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ABS樹脂、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマなどが挙げられ、これらは2種以上の混合物として使用しても良い。中でも、ポリオレフィン樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂およびABS樹脂がより好ましく用いられる。

【 0 0 2 6 】

ここで用いられる好ましいポリオレフィン樹脂の例としては、低、中および高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／プロピレン共重合体、ポリ－1－ブテン、ポリ－4－メチルペンテン－1、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、およびポリメチルペンテンなどが挙げられる。中でも、低、中および高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン／プロピレン共重合体がより好ましく用いられる。

【 0 0 2 7 】

ここで用いられる好ましい熱可塑性ポリエステルとは、テレフタル酸などのジカルボン酸と脂肪族ジオールとから得られるポリエステルをいう。テレフタル酸以外のジカルボン酸としては、アゼライン酸、セバシン酸、アジピン酸、デカンジカルボン酸、などの炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、またはシクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸などが挙げられ、これらは単独であっても混合物であっても良い。脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1，2－プロピレングリコール、1，4－ブタンジオール、トリメチレングリコール、1，

4-シクロヘキサンジメタノールおよびヘキサメチレングリコールなどが挙げられる。

【0028】

本発明で使用する好ましい熱可塑性ポリエステル例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどが挙げられるが、中でも適度な機械的強度を有するポリブチレンテレフタレートまたはテレフタル酸を60モル%以上、好ましくは70モル%以上とドデカンジカルボン酸および／またはイソフタル酸を含有するジカルボン酸成分と1,4-ブタンジオール成分からなる共重合ポリエステルが特に好ましく使用される。

【0029】

これら熱可塑性ポリエステル樹脂の重合度には特に制限無いが、例えば中でも好ましく使用されるポリブチレンテレフタレートおよび共重合ポリエステルの場合、その重合度は、0.5%オルトクロロフェノール溶液を25℃で測定した相対粘度が0.5~2.5の範囲、特に0.8~2.0の範囲のものが好ましい。また、ポリエチレンテレフタレートの場合、0.5%オルトクロロフェノール溶液を25℃で測定した極限粘度が0.54~1.5の範囲、特に0.6~1.2の範囲のものが好ましい。

【0030】

ここで用いられる好ましいポリアミド樹脂の例としては、前述の(a)成分であるポリアミド樹脂と同様であるが、中でもアミド基1個当たりの炭素数が8~15の範囲である構造単位からなるポリアミド樹脂でが好適であり、更にアミノカルボン酸またはその誘導体をモノマーとするポリアミド樹脂は、より優れた低温靱性を得る意味で特に好ましい。かかるポリアミドとしてはポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)などが例示でき、或いはメタクレゾール中(ポリマー濃度0.5重量%)、25℃で測定した相対粘度が1.0~7.0の範囲、特に1.5~5.0の範囲のポリアミド樹脂が例示できる。

これらポリアミド樹脂の重合度にはとくに制限がなく、98%濃硫酸溶液（ポリマー1g、濃硫酸100ml）、25℃で測定した相対粘度が、1.5～7.0の範囲、特に2.0～6.5、更には2.5～5.5の範囲のものが好ましい。

かかる隣接層（ロ）を構成する熱可塑性樹脂は、各樹脂に適した可塑剤、酸化防止剤、核剤、着色剤などの添加剤を含んでいても良い。

【0031】

本発明で特定した相分離構造をとるバリヤ層、その片面側または両面側に隣接相が形成された積層構造体は、構造体の形状がフィルム状またはシート状の場合には各々の層を形成する組成物を別個の押出機で溶融した後、多層構造のダイに供給し、特定の相分離構造を有するバリヤ層と隣接層を共押出成形する方法、予め隣接層を成形した後、上記バリヤ層を溶融押出するいわゆるラミネート成形法などにより製造することができる。また、積層構造体の形状が瓶、樽、タンクなどの中空容器やパイプ、チューブなどの管状体である場合には、通常の共押出法を採用することができ、例えば内層を特定の相分離構造を有するバリヤ層、外層を熱可塑性樹脂隣接層で形成する2層中空成形体の場合、2台の押出機へ、上記バリヤ層樹脂組成物と熱可塑性樹脂組成物とを別々に供給し、これら2種の溶融樹脂の別々に押出された流れを共通のダイ内に圧力供給して、各々環状の流れとなした後、ダイ内で合流させ、バリヤ層用樹脂組成物を内層側に、熱可塑性樹脂を外層側に形成させ、ついで、ダイ外へ共押出して、通常公知のチューブ成形法、ブロー成形法などを行うことにより、2層中空成形体を得ることができる。また、3層中空成形体の場合には、3台の押出機を用いて上記と同様の方法にて3層にするか、または2台の押出機を用いて2種3層の中空成形体を得ることも可能である。これらの方法の中では層間接着力の点で共押出成形法を用いて成形することが好ましい。

【0032】

また上記積層構造体製造の際、各層間の接着力をさらに向上する目的で各層の間に接着層（ハ）を適宜介在させても良い。このような接着層となり得るものとしては熱可塑性樹脂層および、ポリアミド樹脂とPPS樹脂からなるバリヤ層に

対して接着性を示し、これらとの共押出が可能なものであれば構造を特に限定されるものではない。具体的な例を挙げれば、エチレン、プロピレンなどの α -オレフィンとアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸などの α 、 β -不飽和カルボン酸、これらのエステル、無水物、ハロゲン化物、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、亜鉛などとの塩などの誘導体から選ばれた少なくとも1種の化合物とのランダム、ブロック、グラフト共重合体などの変性ポリオレフィン類、エチレン、プロピレンなどの α -オレフィンと酢酸ビニル、ビニルアルコール、スチレン類の中から選ばれる少なくとも1種の化合物とのランダム、ブロック、グラフト共重合体、共重合ポリアミド系接着剤、共重合ポリエステル系接着剤などを挙げるができる。したがってこれら接着層の使い方によって本発明の積層構造体は2種2層、2種3層、3種3層、3種4層、3種5層などいくつかの形を取り得るのである。

【0033】

本発明においては必要に応じて積層構造体の各層を形成する樹脂に繊維状および／または非繊維状充填材を添加することも可能である。かかる繊維状および／または非繊維状充填材の具体例としては、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウイスカ、酸化亜鉛ウイスカ、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維などの繊維状充填剤、ワラストナイト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、モンモリロナイト、合成雲母などの膨潤性の層状珪酸塩、アルミナ、酸化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄などの金属化合物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラス・ビーズ、セラミックビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素、磷酸カルシウムおよびシリカなどの非繊維状充填剤が挙げられ、これらは中空であってもよく、さらにはこれら充填剤を2種類以上併用することも可能である。

また、これら繊維状および／または非繊維状充填材をイソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、およびエポキシ化合物などのカップリング剤および膨潤性の層状珪酸塩では有機化オニウ

ムイオンで予備処理して使用することは、より優れた機械的強度、バリア性を得る意味において好ましい。

【0034】

また本発明においては積層構造体の各層を形成する樹脂に本発明の目的と効果を損なわない範囲内で、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、可塑剤、結晶核剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤などの通常の添加剤を添加することができる。また、本発明の積層構造体は本発明の効果を損なわない範囲で、各層を形成する樹脂の主要構成成分以外のポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、四フッ化ポリエチレン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ABS樹脂、ポリエステル、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマ等の樹脂を含んでも良い。

【0035】

本発明により得られる積層構造体は優れたガスバリア性、耐薬品性、耐透湿性、成形加工性を有するものであり、オイル、ガソリンなどの薬液運搬および貯蔵用容器、食品用、医療用包装材や容器などに好適に用いることができる。

【0036】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する

【実施例】

実施例および比較例の中で述べられる諸特性は各々次の方法にしたがって測定した。

(1) 相分離構造の観察： チューブのバリア層の断面部分を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察を行なった。

(2) ガスホールバリア性： チューブを 30 cm にカットしたチューブの一端を密栓し、内部に市販レギュラーガソリンとメチルアルコールを 85 対 15 (重量比) に混合したアルコールガソリン混合物を入れ、残りの端部も密栓した。その後、全体の重量を測定し、試験チューブを 40℃ の防爆型オープンにいれ、重量変化によりアルコールガソリン透過性を評価した。

【0037】

(3) 成形品層間の接着強度： チューブを幅 10 mm の短冊状に切削し、接着層を挟む内外層（接着層は、熱可塑性樹脂組成物からなる隣接層（ロ）側に付着）をお互いに 180 度方向に引張ることにより、単位長さ当りの接着強度を測定した。

(4) 溶融粘度比： プランジャー式キャピラリーレオメーターを用いて、溶融混練温度でのせん断速度 10 sec^{-1} の溶融粘度 (poise) を測定し求めた。

溶融粘度比 = ポリアミド樹脂の溶融粘度 ÷ PPS 樹脂の溶融粘度

【0038】

[参考例 1 (共重合 PPS の製造)]

攪拌機付きオートクレーブに硫化ナトリウム 3.26 Kg (25 モル、結晶水 40 % を含む)、水酸化ナトリウム 4 g、酢酸ナトリウム三水和物 1.36 kg (約 10 モル) および N-メチルピロリドン 7.9 kg を仕込み、攪拌しながら徐々に 205℃ まで昇温し、水 1.36 kg を含む留出水約 1.5 リットルを除去した。残留混合物に 1,4-ジクロロベンゼン 3.38 kg (23.0 モル)、1,3-ジクロロベンゼン 0.37 kg (2.5 モル) および NMP 2 kg を加え、265℃ で 5 時間加熱した。反応生成物を 70℃ の温水で 3 回洗浄し、続いて pH = 4 の 60℃ 酢酸水溶液で洗浄し、更に 70℃ の温水で 4 回洗浄した後 80℃ で 24 時間減圧乾燥して、融点 255℃、メルトフローレート (MFR) 800 g/10 分 (315℃、5000 g 荷重) の共重合 PPS 樹脂約 2 Kg を得た。

【0039】

[参考例 2 (有機化層状珪酸塩の製造)]

Na 型モンモリロナイト (クニミネ工業：クニピア F、陽イオン交換容量 120 m 当量/100 g) 100 g を温水 10 リットルに攪拌分散し、ここにトリオクチルメチルアンモニウムクロライド 48 g (陽イオン交換容量と等量) を溶解させた温水 2 L を添加して 1 時間攪拌した。生じた沈殿を濾別した後、温水で洗浄した。この洗浄と濾別の操作を 3 回行い、得られた固体を 80℃ で真空乾燥し

て乾燥した有機化層状珪酸塩を得た。得られた有機化層状珪酸塩の無機灰分量を測定したところ、67重量%であった。なお、無機灰分量の測定は有機化層状珪酸塩0.1gを500℃の電気炉で3時間灰化して求めた値である。

【0040】

＜ポリアミド樹脂＞

(N6-1) : 融点225℃、相対粘度3.40のナイロン6樹脂。

(N6-2) : 融点225℃、相対粘度4.30のナイロン6樹脂。

(N6-3) : 融点225℃、相対粘度3.40のナイロン6樹脂100重量部、上記参考例で得られた有機化層状珪酸塩5部を混合し、2軸押出機を用いてシリンダー温度250℃で溶融押出して得られた層状珪酸塩含有ナイロン6樹脂。

(6T/12) : 融点300℃、相対粘度2.50のナイロン6T/12共重合体。

＜PPS樹脂＞

(PPS-1) : 融点280℃、メルトフローレート (MFR) 100g/10分 (315℃、5000g荷重) のPPS樹脂。

(PPS-2) : 融点280℃、MFR600g/10分のPPS樹脂。

(PPS-3) : 上記参考例で得られた融点255℃、MFR800g/10分の共重合PPS樹脂。

【0041】

＜バリア層を形成する樹脂組成物以外の熱可塑性樹脂層＞

(ロー1) : メルトインデックス0.3、密度0.945の高密度ポリエチレン。

(ロー2) : ポリブチレンテレフタレート (東レ社製、"ルミコン" 5201X11)。

(ロー3) : ナイロン11 (東レ社製、"リルサン" BESN O P40TL)。

＜接着層＞

(ハー1) : エチレン/グリシジルメタクリレート=94/6 (重量%) 共重合体。

(ハ-2) : エチレン/メチルアクリレート/グリシジルメタクリレート = 64 / 30 / 6 (重量%) 共重合体。

【0042】

[実施例1~9、比較例1~3]

ポリアミド樹脂、PPS樹脂および有機シラン化合物 (γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン) を表1、2に示すバリヤ層配合組成に混合し、日本製鋼所製TEX30型2軸押出機を用いて混練温度270~320℃、スクリー回転数200rpmで熔融混練し、ペレットを得た。得られたペレットを乾燥した後、チューブ成形に供した。

得られた組成物からなるバリヤ層1層(イ)、熱可塑性樹脂からなる隣接層1層(ロ) および、バリヤ層と隣接層との間に介在する接着層1層(ハ) からなる3種3層のチューブを成形した。成形装置としては、3台の押出機を有し、この3台の押出機から吐出された樹脂をアダプターによって集めてチューブ状に成形するダイス、チューブを冷却し寸法制御するサイジングダイ、および引取機からなるものを使用した。

得られた3層チューブは、外径: 8mm、内径: 6mmで、外層(熱可塑性樹脂層) 厚み: 0.70mm、接着層厚み0.10mm、内層(バリヤ層) 厚み: 0.20mmであった。この多層チューブの評価結果を表1、2に示す。また、相分離構造を評価した電子顕微鏡写真をそれぞれ図1~図4に示す。

【0043】

【表 1】

	項目	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
バリア層 配合組成 (イ) 層	ナイロン樹脂(a)種類	-	N6-2	N6-1	N6-2	-	N6-1	N6-2
	ナイロン樹脂配合量	容量%	65	70	75	-	65	100
	PPS樹脂(b)種類	-	PPS-2	PPS-2	PPS-1	PPS-1	PPS-1	-
	PPS樹脂配合量	容量%	35	30	25	100	35	-
	有機シラン化合物	重量部	0.8	0.6	0.4	-	0.8	-
	ナイロン樹脂/PPS樹脂の 溶融粘度比(混練温度:℃)		7.0 (300)	2.5 (300)	1.1 (300)	-	0.4 (300)	-
(ロ) 層	熱可塑性樹脂層		ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1
(ハ) 層	接着層		ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1
バリア層の相分離構造			PPS マトリックス	PPS/ナイロ マトリックス	PPS 帯状分散	PPS マトリックス	ナイロン マトリックス	ナイロン マトリックス
ガスホール バリア性	ガスホール透過率 (g・mm/m ² ・24h・atm)		0.38	0.41	0.48	0.24	4.12	5.70
成形品層間の接着強度 (kg/10mm)			2.4	2.8	3.4	0.5以下	4.2	5.6

(N6-1): 融点225℃、相対粘度3.40のナイロン6樹脂。
(N6-2): 融点225℃、相対粘度4.30のナイロン6樹脂。
(PPS-1): 融点280℃、MFR100g/10分のPPS樹脂。
(PPS-2): 融点280℃、MFR600g/10分のPPS樹脂。
(ロ-1): メルトインデックス0.3、密度0.945の高密度ポリエチレン。
(ハ-1): エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体。

【0044】

【表 2】

	項目	単位	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
バリア層 配合組成 (イ) 層	ナイロン樹脂(a) 種類	—	N6-2	N6-1	N6-3	6T/12	N6-2	N6-1
	ナイロン樹脂配合量	容量%	40	65	60	65	70	65
	PPS樹脂(b) 種類	—	PPS-2	PPS-3	PPS-2	PPS-2	PPS-1	PPS-3
	PPS樹脂配合量	容量%	60	35	40	35	30	35
	有機シラン化合物	重量部	0.8	0.8	0.6	0.8	0.6	0.8
	ナイロン樹脂/PPS樹脂の 熔融粘度比(混練温度:℃)		7.0 (300)	9.5 (270)	10.0 (300)	2.4 (320)	1.1 (300)	9.5 (270)
(ロ) 層	熱可塑性樹脂層		ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-1	ロ-2	ロ-3
(ハ) 層	接着層		ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-1	ハ-2	ハ-2
バリア層の相分離構造			PPS マトリックス	PPS マトリックス	PPS マトリックス	PPS/ナイロン マトリックス	PPS 帯状分散	PPS マトリックス
ガスホール バリア性	ガスホール透過率 ($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$)		0.37	0.37	0.30	0.32	0.41	0.29
成形品層間の接着強度 ($\text{kg}/10\text{mm}$)			2.0	3.7	2.6	2.5	4.0	4.5

(N6-1): 融点225℃、相対粘度3.40のナイロン6樹脂。
(N6-2): 融点225℃、相対粘度4.30のナイロン6樹脂。
(N6-3): 層状珪酸塩含有ナイロン6樹脂。
(6T/12): 融点300℃、相対粘度2.50のナイロン6T/12共重合体。
(PPS-1): 融点280℃、MFR100g/10分のPPS樹脂。
(PPS-2): 融点280℃、MFR600g/10分のPPS樹脂。
(PPS-3): 融点255℃、MFR800g/10分の共重合PPS樹脂。
(ロ-1): メルトインデックス0.3、密度0.945の高密度ポリエチレン。
(ロ-2): ポリブチレンテレフタレート。
(ロ-3): ナイロン11。
(ハ-1): エチレン/グリシジルメタクリレート共重合体。
(ハ-2): エチレン/メチルアクリレート/グリシジルメタクリレート共重合体。

【0045】

実施例1～7により得られた本発明の相分離構造を有する積層構造体は、高いガスホールバリア性を有し、層間接着性に優れた実用価値の高いものであった。

【0046】

【発明の効果】

本発明の積層構造体はガスホールなどに対しても高いバリア性を持ち、しかも強度、耐久性、成形加工性にも優れたプラスチック容器、管状体を与えるものであり、自動車のガソリタンク、薬液運搬および貯蔵用容器、配管類、食品用、医療用包装材や容器などへの適用に好適である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例 1 の相分離構造を示す電子顕微鏡写真であり、黒く写っている部分が P P S 樹脂成分である。

【図 2】 実施例 2 の相分離構造を示す電子顕微鏡写真であり、黒く写っている部分が P P S 樹脂成分である。

【図 3】 実施例 3 の相分離構造を示す電子顕微鏡写真であり、黒く写っている部分が P P S 樹脂成分である。

【図 4】 比較例 1 の相分離構造を示す電子顕微鏡写真であり、黒く写っている部分が P P S 樹脂成分である。

【書類名】 図面

【図 1】

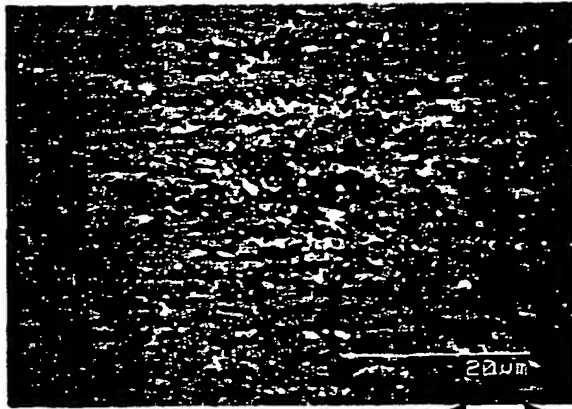


図 1. 実施例 1 の相分離構造 10 μm

【図 2】

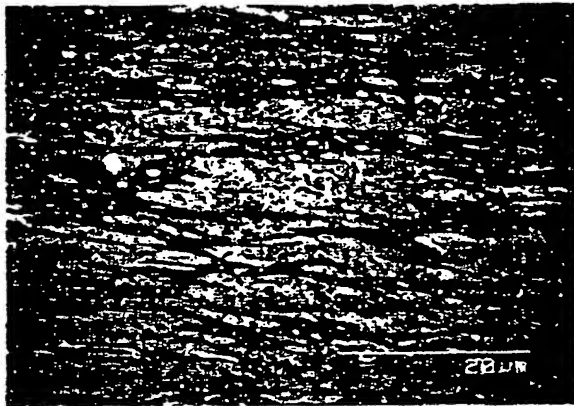


図 2. 実施例 2 の相分離構造 10 μm

【図 3】



図 3. 実施例 3 の相分離構造 $200\mu\text{m}$

【図 4】

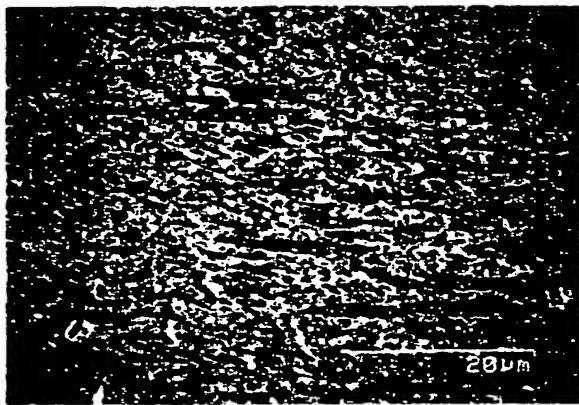


図 4. 比較例 2 の相分離構造 $10\mu\text{m}$

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ガスホールなどに対しても高いバリア性を持ち、しかも強度、耐久性、成形加工性にも優れたプラスチック容器、管状体を与える積層構造体を提供する。

【解決手段】 少なくとも1層がバリア層である積層構造体であって、バリア層が、特定混合割合のポリアミド樹脂及びポリフェニレンスルフィド樹脂からなる樹脂組成物で構成され、かつ、電子顕微鏡で観察される樹脂相分離構造において、ポリフェニレンスルフィド樹脂からなる連続層を有する相構造、またはポリフェニレンスルフィド樹脂からなる帯状分散層を形成する相構造が形成されている。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号

[000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

氏 名 東レ株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)